

13.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 8 日
Date of Application:

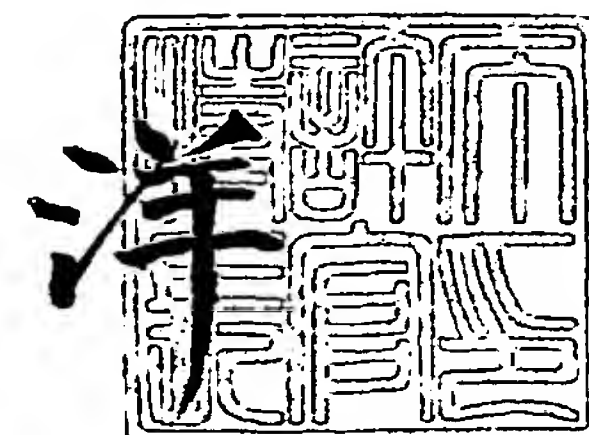
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 9 3 7 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 0 9 3 7 4]

出 願 人 積 水 化 学 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03P01476
【提出日】 平成15年12月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 63/00
C08K 3/34

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
【氏名】 米澤 光治

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
【氏名】 柴山 晃一

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
【氏名】 塩見 和義

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
【氏名】 八木 元裕

【特許出願人】
【識別番号】 000002174
【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005083
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

エポキシ当量が 150～2000 であるエポキシ樹脂と、フェノール基を有する化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤と、層状珪酸塩とが含有されてなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

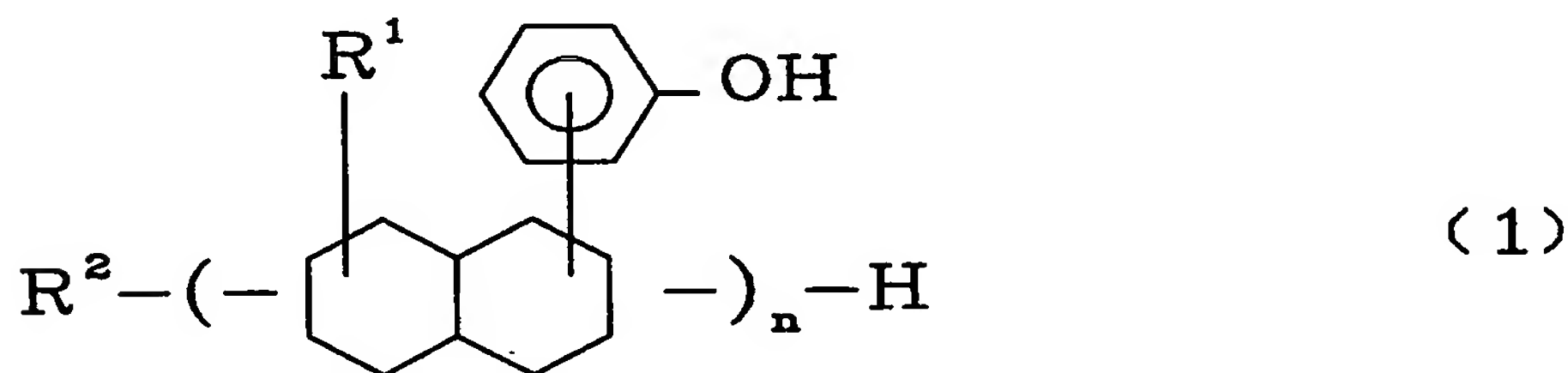
【請求項 2】

エポキシ当量が 150～2000 であるエポキシ樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

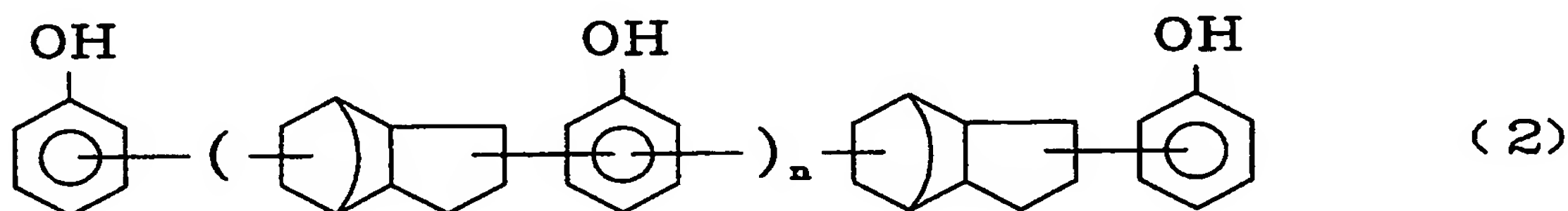
フェノール基を有する化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤が、下記一般式 (1) または下記一般式 (2) で表される疎水性フェノール化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 1】



(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基を示し、 R^2 は水素または炭化水素基を示し、 n は 2～4 の整数を示す)

【化 2】



(式中、 n は 0 または 1～5 の整数を示す)

【請求項 4】

層状珪酸塩が、モンモリロナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカおよびバーミキュライトからなる群より選択される少なくとも 1 種類の層状珪酸塩であることを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

層状珪酸塩が、炭素数 6 以上のアルキルアンモニウム塩、芳香族 4 級アンモニウム塩および複素環 4 級アンモニウム塩からなる群より選択される少なくとも 1 種類のアンモニウム塩を含有していることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする樹脂シート。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の樹脂シートを硬化させることにより得られることを特徴とする樹脂シート。

【請求項 8】

層状珪酸塩の一部または全部が、広角 X 線回折法により測定された (001) 面の平均

層間距離が 3 n m 以上であり、積層数が 5 層以下である状態で分散していることを特徴とする請求項 6 または請求項 7 に記載の樹脂シート。

【請求項 9】

硬化物のガラス転移温度よりも 1 0 ～ 5 0 ℃ 低い温度における平均線膨張率 ($\alpha 1$) が $4.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項 6 ～ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂シート。

【請求項 1 0】

硬化物のガラス転移温度よりも 1 0 ～ 5 0 ℃ 高い温度における平均線膨張率 ($\alpha 2$) が $4.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項 6 ～ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂シート。

【請求項 1 1】

硬化物の周波数 1 G H z における誘電率が 3. 3 以下であり、誘電正接が 0. 0 1 5 以下であることを特徴とする請求項 6 ～ 請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の樹脂シート。

【請求項 1 2】

請求項 6 ～ 請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の樹脂シートからなることを特徴とする絶縁基板用樹脂シート。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱硬化性樹脂組成物、樹脂シートおよび絶縁基板用樹脂シート

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂を主成分としてなる熱硬化性樹脂組成物、この熱硬化性樹脂組成物を用いた樹脂シートおよびこの樹脂シートを用いた絶縁基板用樹脂シートに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の高性能化、高機能化、小型化等が急速に進んでおり、電子機器に用いられる電子部品においても、小型化および軽量化が強く求められている。そのため、電子部品を構成する材料についても、耐熱性、機械的強度、電気的特性などの諸性能のさらなる向上が強く求められている。

【0003】

電子機器に用いられている多層プリント基板は、複数層の絶縁層とこれらの絶縁層間に配置された回路パターンとを有する。従来、この種の絶縁層としては、例えば、熱硬化性樹脂をガラスクロスに含浸させた熱硬化性樹脂プリプレグを硬化させたものや、熱硬化性樹脂もしくは光硬化性樹脂からなる樹脂シート等が用いられている。

【0004】

上記多層プリント基板においても、高密度化および薄型化を果たすために、絶縁層の層間が極めて薄くされることが望まれている。したがって、絶縁層を構成する材料としては、薄型のガラスクロスを用いた絶縁層や、無機充填剤を含有する樹脂からなる絶縁層が必要とされている。これらガラスクロスや無機充填剤の使用は、極めて薄い層間であっても機械的強度などの力学的物性を確保したり、熱履歴が与えられた場合でも熱履歴前後の寸法変化すなわち線膨張率（熱線膨張率）を小さくするためである。

【0005】

上記のような機能を発揮する無機充填剤を含有する樹脂としては、従来より、無機充填剤を大量に配合した熱硬化性樹脂材料などからなるものが知られており、例えば、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類とを触媒の存在下で溶媒中で重合させて得られた重量平均分子量が50000以上の高分子量エポキシ重合体、多官能エポキシ樹脂、硬化剤、架橋剤を主成分とするワニスに、平均粒子径が0.8～5 μ mの非繊維状の無機充填剤を配合し、支持体の片面または両面に塗布し、溶媒を除去して得られたエポキシ接着フィルムを絶縁層として使用する多層プリント配線板（多層プリント基板）の製造方法が開示されている。

【特許文献1】特開2000-183539号公報

【0006】

上記製造方法による多層プリント基板では、無機充填剤と高分子量エポキシ重合体や多官能エポキシ樹脂との界面の面積を十分な大きさとするにより、機械的強度などの力学的物性を確保したり、線膨張率を小さくすることが図られている。しかし、上記多層プリント基板を構成する絶縁層は、要求される物性を充足させるために多量の無機充填剤が配合されているため、成形性や製造工程適性等が損なわれることが多く、絶縁層の厚みを薄くすることが困難であるという問題点がある。また、上記多層プリント基板を構成する絶縁層は、多量の無機充填剤が配合されているため、得られる多層プリント基板は不透明になることが多く、レーザーなどにより多層プリント基板の表面と裏面との位置合わせを行うことが困難であるという問題点もある。

【0007】

一方、薄型のガラスクロスを用いた多層プリント基板やガラスクロスを用いない多層プリント基板では、耐熱性や寸法安定性が不十分であるという問題点がある。加えて、これらの多層プリント基板は、脆くて割れやすいため、製造工程において不良品が生じがちである。また、薄型のガラスクロスを用いた多層プリント基板においても、ガラスクロスが基板を不透明としやすいため、レーザーなどにより多層プリント基板の表面と裏面との位

置合わせを行うことが困難である。

【0008】

ところで、多層プリント基板の製造は、複数層の絶縁層の形成と各絶縁層上における回路パターンの形成とを繰り返すことにより多層積層板を得るビルドアップ法や、回路パターンが形成されている絶縁基板を一括して積層する一括積層法などにより行われているが、上記いずれの製造方法においても、工程数が多いため、材料の品質が製品の歩留りに大きな影響を与えるという問題点がある。

【0009】

また、メッキ工程、硬化工程およびハンダリフロー工程などの各工程を含むため、多層プリント基板を構成する材料には、耐溶剤性、耐水性、耐熱性、高温における寸法安定性などの諸性能に優れることが強く求められている。より具体的には、例えば、酸やアルカリおよび有機溶剤への耐性を有すること、電気的特性に影響を与えがちな吸湿性が低いこと、上下の絶縁層間の高精度な回路の接続に影響を与える高温処理および加熱の前後における寸法変化が小さいこと、鉛フリーハンダでの実装に必要な260℃までの耐熱性を有すること、電気的接続の信頼性に影響を与えがちな銅のマイグレーションが起こりにくいこと等が強く求められている。

【0010】

例えば、ビルドアップ法により得られるICパッケージ用多層プリント基板では、実使用時のICの発熱によって高温下にさらされることがあるので、このような環境下においても高い信頼性を維持し得るものであることが必要である。しかし、樹脂の高温時における寸法変化が大きい場合には、回路を構成している銅などの金属配線と樹脂とが剥離して、ショートや断線を生じるという問題点がある。

【0011】

また、近年多用されている柔軟性を有する薄いフレキシブル多層プリント基板においても、単層のフレキシブルプリント基板同士を接着する接着層とフレキシブルプリント基板を構成しているポリイミド樹脂フィルムや回路を構成している銅などの金属配線との線膨張率の差が大きい場合には、上記と同様の問題点が生じがちである。

【0012】

前記特許文献1で開示されている製造方法による多層プリント基板では、優れた耐熱性を有するエポキシ樹脂と無機充填剤とを併用することにより高温物性が改善されているものの、エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度以上の温度においては物性改善効果がほとんど認められないし、エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度以下の温度においても物性改善効果が小さい上、吸湿性や耐溶剤性はほとんど改善されていない。

【0013】

従来、樹脂硬化物のガラス転移温度以下の温度における線膨張率を低下させる方法としては、前記特許文献1に記載されているように無機充填剤を樹脂に配合する方法が知られているが、樹脂層と金属配線との線膨張率の差を小さくするためには大量の無機充填剤を配合する必要がある。また、無機充填剤を大量に配合しても、樹脂硬化物のガラス転移温度以上の温度にさらされる例えばハンダリフロー時などの高温処理時における線膨張率を十分に低くすることは困難である。さらに、近年、環境に配慮して鉛フリーハンダが用いられてきており、ハンダリフロー工程のさらなる高温化が進んでいる。したがって、単に耐熱性に優れる樹脂を用いるだけでは、樹脂硬化物のガラス転移温度以上の温度における線膨張率が大きい場合には、ハンダリフローなどの高温処理時に不具合を生じがちであるという問題点がある。

【0014】

上述したように、多層プリント基板などを構成する絶縁基板に用いられる樹脂としては、電気的特性に影響を与えにくいこと、すなわち、誘電率および誘電正接が小さく、誘電特性に優れることや、ハンダリフロー時などの高温処理時や実使用時に際しての寸法変化が小さいこと、すなわち、線膨張率が小さいこと等が強く求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】**【0 0 1 5】**

本発明の目的は、上記問題点および現状に鑑み、誘電特性に優れるとともに、高温下における寸法安定性にも優れており、かつ、高温下にさらされる熱履歴を受けた場合であっても、熱履歴前後の寸法変化が小さい、すなわち、線膨張率が小さい例えば樹脂シートなどの成形体を得ることができる熱硬化性樹脂組成物、および、この熱硬化性樹脂組成物を用いた樹脂シートおよび絶縁基板用樹脂シートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0 0 1 6】**

請求項 1 に記載の発明（本発明）による熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ当量が 1 5 0 ～ 2 0 0 0 であるエポキシ樹脂と、フェノール基を有する化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤と、層状珪酸塩とが含有されてなることを特徴とする。

【0 0 1 7】

請求項 6 に記載の発明（本発明）による樹脂シートは、上記請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする。

【0 0 1 8】

請求項 7 に記載の発明（本発明）による樹脂シートは、上記請求項 6 に記載の樹脂シートを硬化させることにより得られることを特徴とする。

【0 0 1 9】

請求項 1 2 に記載の発明（本発明）による絶縁基板用樹脂シートは、上記請求項 6 または請求項 7 に記載の樹脂シートからなることを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0 0 2 0】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ当量が 1 5 0 ～ 2 0 0 0 であるエポキシ樹脂と、フェノール基を有する化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤と、層状珪酸塩とが含有されてなる。ここで、層状珪酸塩は、上記エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤からなるマトリックス中に分散されている。

【0 0 2 1】

本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂は、エポキシ当量が 1 5 0 ～ 2 0 0 0 であることが必要である。上記エポキシ樹脂のエポキシ当量が 1 5 0 未満であると、エポキシ樹脂の架橋点間距離が短くなるので、熱硬化性樹脂組成物やこの熱硬化性樹脂組成物からなる例えば樹脂シートなどの成形体の硬化物は、硬く脆くなって、強靱性などの物性が不十分となり、逆に上記エポキシ樹脂のエポキシ当量が 2 0 0 0 を超えると、エポキシ樹脂の架橋点間距離が長くなるので、熱硬化性樹脂組成物や成形体の硬化物は、柔らかくなって、線膨張率が十分に低下しなくなる。

【0 0 2 2】

上記エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が 1 5 0 ～ 2 0 0 0 のものである限り如何なるエポキシ樹脂であっても良く、特に限定されるものではないが、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールメタントリグリシジルエーテルなどの芳香族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等や、これらの水素添加物や例えば臭素化物などのハロゲン化物等が挙げられ、なかでも、ビスフェノール型エポキシ樹脂が好適に用いられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

【0 0 2 3】

本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂硬化剤は、フェノール基を有する化合物からなる。エポキシ樹脂硬化剤としてフェノール基を有する化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤を用いることにより、熱硬化性樹脂組成物や成形体の硬化物は、耐熱性や

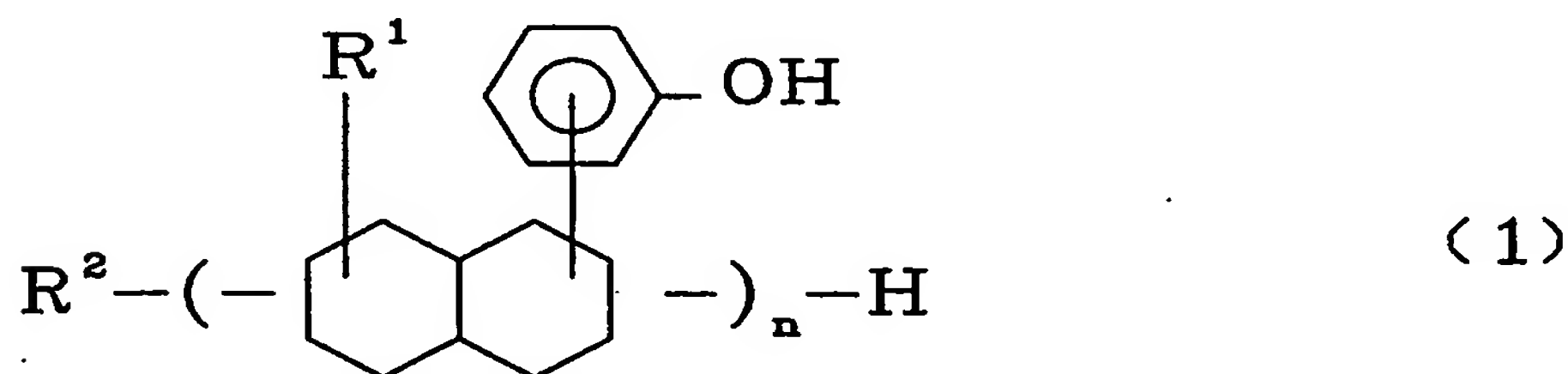
寸法安定性に優れ、吸湿性の低いものとなる。

【0024】

上記フェノール基を有する化合物としては、フェノール構造を有するものであれば如何なる化合物であっても良く、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(1)または下記一般式(2)で表される疎水性フェノール化合物、フェノールノボラック、*o*-クレゾールノボラック、*p*-クレゾールノボラック、*t*-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール等や、これらの誘導体等が挙げられ、なかでも、熱硬化性樹脂組成物や樹脂シートの硬化物が、耐熱性や寸法安定性により優れ、吸湿性がより低く、しかも、誘電率および誘電正接が小さく、誘電特性に優れるものとなることから、下記一般式(1)または下記一般式(2)で表される疎水性フェノール化合物が好適に用いられる。これらのフェノール基を有する化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0025】

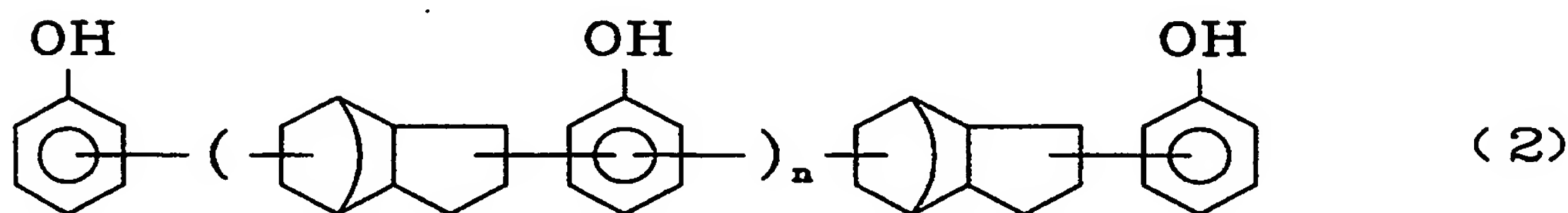
【化1】



上記一般式(1)中、 R^1 はメチル基またはエチル基を示し、 R^2 は水素または炭化水素基を示し、 n は2～4の整数を示す。

【0026】

【化2】



上記一般式(2)中、 n は0または1～5の整数を示す。

【0027】

前記エポキシ当量が150～2000であるエポキシ樹脂に対する上記フェノール基を有する化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤の配合割合は、特に限定されるものではないが、上記エポキシ樹脂のエポキシ当量に対して、上記エポキシ樹脂硬化剤中のエポキシ反応性官能基の当量比が0.1～5.0となる配合割合であることが好ましく、より好ましくは0.5～2.0となる配合割合である。上記当量比が0.1～5.0の範囲を逸脱する配合割合であると、熱硬化性樹脂組成物や成形体の硬化物の耐熱性が不十分となったり、絶縁性が悪化することがある。なお、本発明の熱硬化性樹脂組成物が上記エポキシ樹脂以外の他のエポキシ基含有化合物や上記エポキシ樹脂硬化剤以外の他のエポキシ樹脂硬化剤を含有する場合には、他のエポキシ基含有化合物のエポキシ当量や他のエポキシ樹脂硬化剤中のエポキシ反応性官能基の当量を考慮に入れた上で上記当量比となる配合割合にすれば良い。

【0028】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、エポキシ樹脂硬化剤として、上記フェノール基を有する化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤とともに、従来公知の他のエポキシ樹脂硬

化剤が併用されても良い。

【0029】

上記他のエポキシ樹脂硬化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成される例えばポリアミノアミド化合物などの化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合触媒、ジシアンジアミド等や、これらの誘導体等が挙げられる。これらの他のエポキシ樹脂硬化剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0030】

上記アミン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミンなどの鎖状脂肪族アミンおよびその誘導体、メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカンなどの環状脂肪族アミンおよびその誘導体、m-キシレンジアミン、 α -(m/p-アミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン、 α , α -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼンなどの芳香族アミンおよびその誘導体等が挙げられる。

【0031】

上記アミン化合物から合成される化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、上記アミン化合物とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などのカルボン酸化合物とから合成されるポリアミノアミド化合物およびその誘導体、上記アミン化合物とジアミノジフェニルメタンビスマレイミドなどのマレイミド化合物とから合成されるポリアミノイミド化合物およびその誘導体、上記アミン化合物とケトン化合物とから合成されるケチミン化合物およびその誘導体、上記アミン化合物とエポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル化合物などの化合物とから合成されるポリアミノ化合物およびその誘導体等が挙げられる。

【0032】

上記3級アミン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、N, N-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビスシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-1等や、これらの誘導体等が挙げられる。

【0033】

上記イミダゾール化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等や、これらの誘導体等が挙げられる。

【0034】

上記ヒドラジド化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド等や、これらの誘導体等が挙げられる。

【0035】

上記メラミン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、2, 4-ジアミノ-6-ピニル-1, 3, 5-トリアジンおよびその誘導体等が挙げられる。

【0036】

上記酸無水物としては、特に限定されるものではないが、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物等や、これらの誘導体等が挙げられる。

【0037】

上記熱潜在性カチオン重合触媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとしたベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルピリジニウム塩、ベンジルスルホニウム塩などのイオン性熱潜在性カチオン重合触媒、N-ベンジルフタルイミド、芳香族スルホン酸エステルなどの非イオン性熱潜在性カチオン重合触媒等が挙げられる。

【0038】

上記光潜在性カチオン重合触媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類や、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリアルシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類などのイオン性光潜在性カチオン重合触媒、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスルホナートなどの非イオン性光潜在性カチオン重合触媒等が挙げられる。

【0039】

本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いられる層状珪酸塩とは、結晶層間に交換性金属カチオンを有する層状の珪酸塩化合物を意味する。この層状珪酸塩は、天然物であっても良いし、合成物であっても良い。

【0040】

上記層状珪酸塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、ステブンスナイト、ノントロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物や、膨潤性マイカ（膨潤性雲母）、バーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられ、なかでも、モンモリロナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカおよびバーミキュライトからなる群より選択される少なくとも1種類の層状珪酸塩が好適に用いられ、とりわけ、ヘクトライトがより好適に用いられる。これらの層状珪酸塩は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0041】

上記層状珪酸塩は、特に限定されるものではないが、平均長さが $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下である。層状珪酸塩の平均長さが $2\mu\text{m}$ 以下であると、熱硬化性樹脂組成物や成形体の透明性が向上し、作業時に、下部基板などとの位置合わせを容易にすることができる。また、層状珪酸塩の平均長さが $1\mu\text{m}$ 以下であると、レーザー加工時に熱硬化性樹脂組成物や成形体の残渣が残りにくく、レーザー加工性が向上する。さらに、層状珪酸塩の平均長さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であると、熱硬化性樹脂組成物や成形体を光学材料や光導波路用の材料として使用することも可能となる。

【0042】

上記層状珪酸塩の結晶形状は、特に限定されるものではないが、平均長さが $0.01\mu\text{m}$ 以上であり、厚みが $0.001\sim 1\mu\text{m}$ であり、アスペクト比が $20\sim 500$ であることが好ましく、より好ましくは、平均長さが $0.05\mu\text{m}$ 以上であり、厚みが $0.01\sim$

0. $5\mu\text{m}$ であり、アスペクト比が50～200である。

【0043】

上記層状珪酸塩は、下記関係式で定義される形状異方性が大きいことが好ましい。上記形状異方性の大きい層状珪酸塩を用いることにより、熱硬化性樹脂組成物や成形体は、より優れた機械的強度などの力学的物性を発現するものとなる。

形状異方性＝薄片状結晶の積層面の表面積／薄片状結晶の積層側面の表面積

【0044】

上記層状珪酸塩の結晶層間に存在する交換性金属カチオンとは、層状珪酸塩の薄片状結晶表面に存在するナトリウムイオンやカルシウムイオンなどの金属イオンのことであり、これらの金属イオンは、他のカチオン性物質とのカチオン交換性を有するため、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の結晶層間に挿入（インターカレート）もしくは捕捉することができる。

【0045】

上記層状珪酸塩のカチオン交換容量は、特に限定されるものではないが、50～200ミリ当量／100gであることが好ましい。層状珪酸塩のカチオン交換容量が50ミリ当量／100g未満であると、カチオン交換により層状珪酸塩の結晶層間に挿入もしくは捕捉されるカチオン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が十分に疎水化（非極性化）されないことがあり、逆に層状珪酸塩のカチオン交換容量が200ミリ当量／100gを超えると、層状珪酸塩の結晶層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離しにくくなることがある。

【0046】

上記層状珪酸塩は、化学処理を施すことによりエポキシ樹脂中やエポキシ樹脂硬化剤中への分散性を向上させたものであることが好ましい。以下、化学処理を施すことによりエポキシ樹脂中やエポキシ樹脂硬化剤中への分散性を向上させた層状珪酸塩を「有機化層状珪酸塩」と記す。

【0047】

上記化学処理は、特に限定されるものではないが、例えば、以下に示す化学修飾（1）法～化学修飾（6）法によって施すことができる。これらの化学修飾法は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0048】

化学修飾（1）法は、カチオン性界面活性剤によるカチオン交換法とも言い、具体的には、比較的低極性のエポキシ樹脂を用いて本発明の熱硬化性樹脂組成物を得る際に、予め層状珪酸塩の結晶層間をカチオン性界面活性剤でカチオン交換して、疎水化しておく方法である。予め層状珪酸塩の結晶層間を疎水化しておくことにより、層状珪酸塩とエポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤との親和性が高まり、層状珪酸塩をエポキシ樹脂中やエポキシ樹脂硬化剤中により均一に微分散させることができる。

【0049】

上記カチオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられ、なかでも、層状珪酸塩の結晶層間を十分に疎水化できることから、炭素数6以上のアルキルアンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩および複素環4級アンモニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種類のアンモニウム塩が好適に用いられる。これらのカチオン性界面活性剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0050】

上記4級アンモニウム塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、トリアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチルアンモニウム塩などのアルキルアンモニウム塩、ベンジルメチル {2-[2-(p-

1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルフェノキシ) エトキシ] エチル} アンモニウムクロライドなどの芳香環を有する4級アンモニウム塩(芳香族4級アンモニウム塩)、トリメチルフェニルアンモニウムなどの芳香族アミン由来の4級アンモニウム塩(芳香族4級アンモニウム塩)、アルキルピリジニウム塩、イミダゾリウム塩などの複素環を有する4級アンモニウム塩(複素環4級アンモニウム塩)、ポリエチレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩等が挙げられ、なかでも、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレン-N-ラウリル-N, N-ジメチルアンモニウム塩等が好適に用いられる。これらの4級アンモニウム塩は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0051】

上記4級ホスホニウム塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、ドデシルトリフェニルホスホニウム塩、メチルトリフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリメチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニウム塩、トリオクチルメチルホスホニウム塩、ジステアリルジメチルホスホニウム塩、ジステアリルジベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの4級ホスホニウム塩は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0052】

化学修飾(2)法は、上記化学修飾(1)法で化学処理が施された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を水酸基と化学結合し得る官能基または水酸基との化学的親和性の大きい官能基を分子末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0053】

化学修飾(3)法は、上記化学修飾(1)法で化学処理が施された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を水酸基と化学結合し得る官能基または水酸基との化学的親和性の大きい官能基を分子の片末端に1個以上有し、反応性官能基を分子の他末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0054】

上記水酸基と化学結合し得る官能基または水酸基との化学的親和性の大きい官能基としては、特に限定されるものではないが、例えば、アルコキシ基、エポキシ基(グリシジル基)、カルボキシ基(二塩基性酸無水物も含む)、水酸基、イソシアネート基、アルデヒド基、アミノ基等が挙げられる。

【0055】

上記水酸基と化学結合し得る官能基を有する化合物または水酸基との化学的親和性の大きい官能基を有する化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、上記例示の官能基等を有するシラン化合物、チタネート化合物、エポキシ化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられ、なかでも、シラン化合物が好適に用いられる。これらの化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0056】

上記化学修飾(2)法で用いられるシラン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシランが挙げられる。これらの化学修飾(2)法で用いられるシラン化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0057】

また、上記化学修飾(3)法で用いられるシラン化合物としては、特に限定されるもの

ではないが、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルエトキシシラン、N- β - (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β - (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β - (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらの化学修飾 (3) 法で用いられるシラン化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0058】

化学修飾 (4) 法は、化学修飾 (1) 法で化学処理が施された有機化層状珪酸塩の結晶表面をアニオン性界面活性を有する化合物で化学処理する方法である。

【0059】

上記アニオン性界面活性を有する化合物としては、イオン相互作用により層状珪酸塩を化学処理できるものであれば良く、特に限定されるものではないが、例えば、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、不飽和アルコール硫酸エステル塩等が挙げられる。これらのアニオン性界面活性を有する化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0060】

化学修飾 (5) 法は、上記アニオン性界面活性を有する化合物のうち、分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0061】

化学修飾 (6) 法は、化学修飾 (1) 法～化学修飾 (5) 法のいずれかの方法で化学処理が施された有機化層状珪酸塩に、さらに、例えば無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル樹脂のような層状珪酸塩と反応可能な官能基を有する樹脂で化学処理する方法である。

【0062】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、上記化学処理が施された有機化層状珪酸塩のなかでも、前記エポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤との親和性が良く、硬化物の物性向上効果も高いことから、トリオクチルメチルアンモニウム塩で化学処理が施されたヘクトライトが特に好適に用いられる。

【0063】

エポキシ樹脂中やエポキシ樹脂硬化剤中に層状珪酸塩を分散させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、上記有機化層状珪酸塩を用いる方法、分散剤を用いる方法、層状珪酸塩を溶剤に分散させた状態でエポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤と混合する方法等が挙げられる。これらの分散方法を用いることにより、エポキシ樹脂中やエポキシ樹脂硬化剤中に層状珪酸塩を均一かつ微細に分散させることができる。

【0064】

本発明の熱硬化性樹脂組成物において、層状珪酸塩 (以下、有機化層状珪酸塩も含む) の配合量 (含有量) は、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤の合計量100重量部に対し、層状珪酸塩0.1～150重量部であることが好ましく、より好ましくは5～100重量部であり、さらに好ましくは10～80重量部である。

【0065】

エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤の合計量100重量部に対する層状珪酸塩の配合量が0.1重量部未満であると、高温物性の向上効果や吸湿性の低減効果等を十分に得られなくなることがあり、逆にエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤の合計量100重

量部に対する層状珪酸塩の配合量が150重量部を超えると、熱硬化性樹脂組成物の密度が高くなりすぎて、力学的物性が低下し、実用性が損なわれることがある。

【0066】

また、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤の合計量100重量部に対する層状珪酸塩の配合量が5重量部未満であると、熱硬化性樹脂組成物や成形体の硬化物のガラス転移温度以下の温度における線膨張率はある程度低くすることができるものの、ガラス転移温度以上の温度における線膨張率を低くすることが困難となることがあり、逆にエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤の合計量100重量部に対する層状珪酸塩の配合量が100重量部を超えると、熱硬化性樹脂組成物の成形性や硬化物の柔軟性や伸度等が不十分となることがある。

【0067】

さらに、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤の合計量100重量部に対する層状珪酸塩の配合量を10～80重量部の範囲とすることにより、力学的物性および工程適性を損なわれることなく、硬化物は特に優れた寸法安定性、耐熱性、誘電特性等を発現するものとなる。

【0068】

一般に、熱硬化性樹脂組成物中に大量の無機充填剤を配合すると、硬化物のガラス転移温度以上の温度における線膨張率を十分に低くすることは困難であり、また、絶縁層の厚みを薄くすることも難しく、絶縁層の透明性も損なわれることから、レーザー加工時の絶縁層同士の位置合わせなどの工程上も不便を生じる。しかし、本発明の熱硬化性樹脂組成物における層状珪酸塩は、そのサイズが微小であることや分散性が非常に高いことから、大量に配合しても上記のような問題が生じにくい。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物におけるエポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤と層状珪酸塩との組み合わせでは、層状珪酸塩とエポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤との界面の面積が非常に大きく、層状珪酸塩とエポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤との相互作用が強いため、他の無機充填剤に比較して、同量の配合量であるならば物性向上効果が著しく大きくなる。

【0069】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、必須成分である前記エポキシ樹脂、前記エポキシ樹脂硬化剤および上記層状珪酸塩に加えるに、必要に応じて、例えば、前記エポキシ樹脂と共重合可能な樹脂が含有されていても良い。

【0070】

上記共重合可能な樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、前記エポキシ当量が150～2000であるエポキシ樹脂以外の他のエポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂等が挙げられる。これらの共重合可能な樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0071】

上記他のエポキシ樹脂とは、分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する有機化合物を言う。上記他のエポキシ樹脂中のエポキシ基の数は、1分子当たり1個以上であることが好ましく、より好ましくは2個以上である。ここで、1分子当たりのエポキシ基の数は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂中の分子の総数で除算することにより求められる。

【0072】

上記他のエポキシ樹脂としては、前記エポキシ当量が150～2000であるエポキシ樹脂以外のものであれば如何なるエポキシ樹脂であっても良く、特に限定されるものではないが、例えば、従来公知の各種エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの他のエポキシ樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0073】

上記熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリフェニレンエーテル樹脂をエポキシ基、イソシアネート基、アミノ基な

どの熱硬化性を有する官能基で変性した樹脂等が挙げられる。これらの熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0074】

上記ベンゾオキサジン樹脂とは、ベンゾオキサジンモノマーのオキサジン環の開環重合によって得られる樹脂を言う。上記ベンゾオキサジンモノマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、オキサジン環の窒素にフェニル基、メチル基、シクロヘキシル基などの置換基が結合したもの等が挙げられる。これらのベンゾオキサジンモノマーおよびベンゾオキサジン樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0075】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、例えば、熱可塑性エラストマー（熱可塑性ゴム）、架橋ゴム、例えばポリビニルアセタール系樹脂などの熱可塑性樹脂等が含まれていても良い。

【0076】

上記熱可塑性エラストマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等が挙げられる。これらの熱可塑性エラストマーは、前記エポキシ樹脂との相溶性を高めるために、エポキシ基（グリシジル基）、イソシアネート基、アミノ基などの官能基で変性されていても良い。また、これらの熱可塑性エラストマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0077】

上記架橋ゴムとしては、特に限定されるものではないが、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレン共重合ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴムなどの架橋体等が挙げられる。これらの架橋ゴムは、前記エポキシ樹脂との相溶性を高めるために、例えばエポキシ変性ブタジエンゴムやエポキシ変性ニトリルゴムの架橋体などのようにエポキシ基、イソシアネート基、アミノ基などの官能基で変性されていても良い。また、これらの架橋ゴムは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0078】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、例えば、層状珪酸塩以外の充填剤、軟化剤（可塑剤）、造核剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、防曇剤、着色剤、有機溶剤などの各種添加剤の1種類もしくは2種類以上が含まれていても良い。

【0079】

本発明の熱硬化性樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、必須成分である前記エポキシ樹脂、前記エポキシ樹脂硬化剤および前記層状珪酸塩の各所定量と、必要に応じて含有させる1種類もしくは2種類以上の他の成分の各所定量とを、常温下または加熱下で、直接配合して混練する直接混練法、上記必須成分の各所定量と上記他の成分の各所定量とを溶媒中で混合した後、溶媒を除去する溶液混合法、予めエポキシ樹脂もしくはエポキシ樹脂硬化剤またはこれら以外の他の樹脂に所定量以上の層状珪酸塩を配合して混練したマスターバッチを作製しておき、このマスターバッチの所定量と、エポキシ樹脂もしくはエポキシ樹脂硬化剤または他の樹脂の各所定量の残量と、必要に応じて含有させる1種類もしくは2種類以上の他の成分の各所定量とを、常温下または加熱下で、直接配合して混練するか、または、溶媒中で混合した後、溶媒を除去するマスターバッチ法等が挙げられる。

【0080】

上記マスターバッチ法において、エポキシ樹脂もしくはエポキシ樹脂硬化剤または他の樹脂に層状珪酸塩を配合したマスターバッチおよびマスターバッチを希釈して所定の層状

珪酸塩濃度とする際に用いるエポキシ樹脂もしくはエポキシ樹脂硬化剤または他の樹脂を含有するマスターバッチ希釈用樹脂組成物は、同一の組成であっても良いし、異なる組成であっても良い。

【0081】

本発明の熱硬化性樹脂組成物の製造方法における各成分の混練方法は、特に限定されるものではなく、例えば、押出機、2本ロール、バンバリーミキサーなどの従来公知の混練機を用いて、常温下または加熱下で、剪断力をかけながら各成分を均一に混練すれば良い。上記混練時に剪断力をかけることにより、層状珪酸塩の平均長さをより短くすることができる。

【0082】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、前記エポキシ当量が150～2000であるエポキシ樹脂および前記フェノール基を有する化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤と前記層状珪酸塩とが組み合わされて用いられているので、分子鎖の拘束によって、ガラス転移温度や耐熱変形温度が上昇する。したがって、高温下における線膨張率が低く、耐熱性、力学的特性および誘電特性等に優れる例えば樹脂シートなどの成形体を得ることができる。

【0083】

また、一般に、樹脂中においては層状珪酸塩のような無機充填剤に比べて気体分子の方が遥かに拡散しやすい。本発明の熱硬化性樹脂組成物においても、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤中を拡散する際に気体分子が層状珪酸塩を迂回しながら拡散するため、ガスバリアー性も高められた成形体を得ることができる。同様に、気体分子以外に対するバリアー性も高められ、耐溶剤性を向上させたり、吸湿性や吸水性を低下させることができる。したがって、例えば多層プリント配線基板における絶縁層として本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂シートの硬化物を好適に用いることができ、また、銅からなる回路からの銅のマイグレーションを抑制することもできる。さらに、熱硬化性樹脂組成物中に存在している微量添加物が表面にブリードアウトして、メッキ不良などの不具合を発生することも抑制することができる。

【0084】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、層状珪酸塩をさほど多量に含有させなくとも、上記のような優れた特性を発現する。したがって、従来の多層プリント基板の絶縁層に比べて薄い絶縁層とすることができ、多層プリント基板の高密度化および薄型化を図ることができる。また、結晶形成における層状珪酸塩の造核効果や耐湿性の向上に伴う膨潤抑制効果などにより、本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂シートの寸法安定性を向上させることができる。このため、熱履歴を与えた場合の熱履歴前後の寸法差により生じる応力を小さくすることができ、多層プリント基板の絶縁層として用いた場合に、電氣的接続の信頼性を効果的に高めることが可能となる。

【0085】

また、燃焼時に層状珪酸塩による焼結体が形成されるので、燃焼残渣の形状が保持され、燃焼後も形状崩壊が起こりにくく、延焼を防止することができるため、優れた難燃性を発現する。

【0086】

本発明の熱硬化性樹脂組成物の用途としては、特に限定されるものではないが、例えば、適当な溶媒に溶解したり、フィルム状に成形（製膜）して、加工することにより得られる樹脂シート、プリプレグ、ワニス、光導波路材料等が挙げられる。

【0087】

本発明の樹脂シートは、上述した本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる。また、上記本発明の樹脂シートを硬化させることにより得られる樹脂シートも本発明の樹脂シートの別の態様である。

【0088】

本発明の樹脂シートの成形（製膜）方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、本発明の熱硬化性樹脂組成物または本発明の熱硬化性樹脂組成物に含有される各成

分を押出機にて溶融混練した後に押出し、Tダイやサーキュラーダイなどを用いてフィルム状に成形する押出成形法、本発明の熱硬化性樹脂組成物または本発明の熱硬化性樹脂組成物に含有される各成分を有機溶剤などの溶媒に溶解または分散させて混合した後、キャストイングしてフィルム状に成形するキャストイング成形法、従来公知のその他のフィルム成形法等が挙げられ、なかでも、本発明の樹脂シートを用いて作製される多層プリント基板の薄型化を図ることができることから、押出成形法やキャストイング成形法が好適に用いられる。

【0089】

本発明の樹脂シートにおいては、前記層状珪酸塩の一部または全部が、広角X線回折法により測定された(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、積層数が5層以下である状態で分散していることが好ましく、より好ましくは、上記平均層間距離が3～5nmであり、積層数が5層以下である状態で分散していることである。

【0090】

なお、本発明で言う層状珪酸塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の薄片状結晶を層と見なした場合における層間の距離の平均を意味し、X線回折ピークおよび透過型電子顕微鏡撮影により、すなわち、広角X線回折法により算出することができる。また、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合は、樹脂シートを透過型電子顕微鏡により5万倍から10万倍に拡大して観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数(X)および5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の層数(Y)を計測し、下記計算式により算出することができる。

5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合(%) = $(Y/X) \times 100$

【0091】

樹脂シート中に層状珪酸塩の一部または全部が上記平均層間距離が3nm以上であり、積層数が5層以下である状態で分散していることにより、エポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤と層状珪酸塩との界面面積が十分に大きくなるとともに、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離が適度なものとなって、樹脂シートの硬化物の高温物性、力学的物性、耐熱性、寸法安定性等をより向上させることができる。ただし、樹脂シート中に層状珪酸塩の一部または全部が上記平均層間距離が5nmを超える状態で分散していると、層状珪酸塩の結晶薄片が層毎に分離して相互作用が無視できるほどに弱まるので、高温下における束縛強度(拘束強度)が弱くなって、樹脂シートの硬化物の寸法安定性が十分に向上しなくなることがある。

【0092】

樹脂シート中に層状珪酸塩の一部または全部が積層数が5層以下である状態で分散しているとは、具体的には、層状珪酸塩の薄片状結晶間の相互作用が弱められて、薄片状結晶の積層体の一部または全部が分散していることを意味し、好ましくは、層状珪酸塩の積層体の10%以上が5層以下の状態で分散していることであり、より好ましくは、層状珪酸塩の積層体の20%以上が5層以下の状態で分散していることである。

【0093】

また、層状珪酸塩の積層体における積層数としては、層状珪酸塩の分散による上記効果を十分に得るためには、5層以下であることが好ましく、より好ましくは3層以下であり、さらに好ましくは1層である。

【0094】

本発明の樹脂シートにおいては、層状珪酸塩が上記のような状態で分散していることにより、エポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤と層状珪酸塩との界面の面積が十分に大きくなっている。そのため、エポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤と層状珪酸塩の表面との相互作用が大きくなって、樹脂シートの溶融粘度が高められ、熱プレスなどによる熱成形性が向上するとともに、成形体をシボ加工やエンボス加工などにより所望の形状に賦形した際の形状保持性も向上する。

【0095】

また、常温から高温までの広い温度範囲において弾性率などの力学的物性が向上し、樹

脂シートの硬化物のガラス転移温度以上または融点以上の高温下においても、力学的物性が保持され、かつ、高温時における線膨張率も低く抑えることが可能となる。これは、樹脂シートの硬化物のガラス転移温度以上または融点以上の高温領域においても、微分散状態にある層状珪酸塩が一種の疑似架橋点として作用することによるものと考えられる。

【0096】

また、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離が適度な大きさとなるため、燃焼時には、層状珪酸塩の薄片状結晶が移動して難燃性の被膜となる焼結体を形成しやすくなる。この焼結体は、燃焼時の早い段階で形成されるため、外界からの酸素の供給を遮断するとともに、燃焼により発生する可燃性ガスをも遮断することができる。したがって、樹脂シートは優れた難燃性を発現する。

【0097】

さらに、本発明の樹脂シートにおいては、ナノメートルサイズで層状珪酸塩が微分散しているため、本発明の樹脂シートを硬化させることにより構成された例えば基板に、炭酸ガスレーザーなどのレーザーにより穿孔加工を施した場合、エポキシ樹脂成分やエポキシ樹脂硬化剤成分と層状珪酸塩成分とが同時に分解蒸発し、部分的に残存する層状珪酸塩の残渣も数 μm 以下の小さなもののみとなる。したがって、デスミア加工により残存している層状珪酸塩の残渣を容易に除去することができるので、穿孔加工により発生する残渣によってメッキ不良等が発生するのを確実に抑制することができる。

【0098】

本発明の樹脂シートは、硬化物のガラス転移温度よりも $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 低い温度における平均線膨張率($\alpha 1$)が $4.0\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。樹脂シートの硬化物の上記平均線膨張率($\alpha 1$)が $4.0\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ を超えると、熱履歴が与えられる前の寸法安定性が不十分となることがある。

【0099】

本発明の樹脂シートは、硬化物のガラス転移温度よりも $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 高い温度における平均線膨張率($\alpha 2$)が $4.0\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。樹脂シートの硬化物の上記平均線膨張率($\alpha 2$)が $4.0\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ を超えると、熱履歴が与えられた後の寸法安定性が不十分となって、ハンダリフローなどの高温処理時に不具合を生じることがある。

【0100】

本発明の樹脂シートは、硬化物の周波数 1GHz における誘電率が 3.3 以下であり、誘電正接が 0.015 以下であることが好ましい。樹脂シートの硬化物の上記誘電率が 3.3 を超えるか、上記誘電正接が 0.015 を超えると、誘電特性が不十分となって、電気的特性が損なわれることがある。

【0101】

本発明の樹脂シートの用途としては、特に限定されるものではないが、例えば、多層プリント基板のコア層やビルドアップ層などを形成する基板用材料、シート、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、TAB用フィルム、プリント基板等が挙げられる。

【0102】

本発明の絶縁基板用樹脂シートは、上記本発明の樹脂シートからなる。すなわち、本発明の絶縁基板樹脂シートは、上記本発明の樹脂シートを硬化させることにより作製される。

【発明の効果】

【0103】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、前記エポキシ当量が $150\sim 2000$ であるエポキシ樹脂と、前記フェノール基を有する化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤と、前記層状珪酸塩とが含有されてなるので、誘電特性に優れるとともに、高温下における寸法安定性にも優れており、かつ、高温下にさらされる熱履歴を受けた場合であっても、熱履歴前後の寸法変化が小さい、すなわち、線膨張率が小さい例えば樹脂シートなどの成形体を得ることができる。

【0104】

また、本発明の樹脂シートおよび絶縁基板用樹脂シートは、上記本発明の熱硬化性樹脂組成物からなるので、誘電特性に優れるとともに、高温下における寸法安定性にも優れており、かつ、高温下にさらされる熱履歴を受けた場合であっても、熱履歴前後の寸法変化が小さく、すなわち、熱線膨張率が小さく、しかも、薄型化も図れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0105】

本発明をさらに詳しく説明するため以下に実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【実施例】

【0106】

本実施例においては以下に示す原材料を用いた。

1. エポキシ樹脂

(1) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (商品名「YD-8125」、エポキシ当量: 175、東都化成社製)

(2) 固形エポキシ樹脂 (商品名「YP-55」、エポキシ当量: 13700、東都化成社製)

2. エポキシ樹脂硬化剤

(1) 前記一般式 (1) で表される疎水性フェノール化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤 (商品名「PP-1000-240」、日本石油化学社製)

(2) ジシアンジアミド (商品名「EH-3636S」、旭電化工業社製)

(3) イミダゾール (商品名「EH-3366S」、旭電化工業社製)

3. 層状珪酸塩

・トリオクチルメチルアンモニウム塩で化学処理が施された合成ヘクトライト (商品名「ルーセントライト STN」、コープケミカル社製)

4. 有機溶剤

・N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)

【0107】

(実施例 1)

合成ヘクトライト「ルーセントライト STN」14.4 g および DMF 197.2 g を混合し、完全に均一な溶液となるまで常温で攪拌した後、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂「YD-8125」10.0 g を投入し、完全に均一な溶液となるまで常温で攪拌した。次いで、疎水性フェノール化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤「PP-1000-240」23.5 g を上記溶液に投入し、完全に均一な溶液となるまで常温で攪拌して、熱硬化性樹脂組成物溶液を調製した。

【0108】

上記で得られた熱硬化性樹脂組成物溶液を、離型処理が施された透明なポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (商品名「PET 5011 550」、厚み 50 μ m、リンテック社製) にアプリケーションを用いて乾燥後の厚みが 50 μ m となるように塗工し、100℃のギアオープン中で12分間乾燥して、200mm×200mm×50 μ m の樹脂シートの未硬化物を作製した。次いで、この樹脂シートの未硬化物を170℃のギアオープン中で1時間加熱して、樹脂シートの硬化物を作製した。

【0109】

(実施例 2 および実施例 3) および (比較例 1 ~ 比較例 3)

熱硬化性樹脂組成物溶液を表 1 に示す配合組成としたこと以外は実施例 1 の場合と同様にして、熱硬化性樹脂組成物溶液を調製し、樹脂シートの未硬化物および硬化物を作製した。

【0110】

実施例 1 ~ 実施例 3 および比較例 1 ~ 比較例 3 で得られた熱硬化性樹脂組成物溶液および樹脂シートの性能 {1. 誘電率、2. 誘電正接、3. 平均線膨張率 (α 1)、4. 平均

線膨張率 ($\alpha 2$)、5. 層状珪酸塩の平均層間距離、6. 層状珪酸塩の分散状態} を以下の方法で評価した。その結果は表 1 に示した。

【0111】

1. 誘電率、および、2. 誘電正接

樹脂シートの硬化物を $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ に裁断して 8 枚を重ね合わせて厚み $400\text{ }\mu\text{m}$ の積層体とし、誘電率測定装置 (品番「HP 4291B」、HEWLETT PACKARD 社製) を用いて、常温での周波数 1 GHz における誘電率および誘電正接を測定した。

【0112】

3. 平均線膨張率 ($\alpha 1$)、および、4. 平均線膨張率 ($\alpha 2$)

樹脂シートの硬化物を $3\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ に裁断し、線膨張率計 (品番「TMA/SS 120C」、セイコーインスツルメンツ社製) を用いて、引張り荷重 $2.94 \times 10^{-2}\text{ N}$ 、昇温速度 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で、硬化物のガラス転移温度よりも $10 \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 低い温度における平均線膨張率 ($\alpha 1$) および硬化物のガラス転移温度よりも $10 \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 高い温度における平均線膨張率 ($\alpha 2$) を測定した。

【0113】

5. 層状珪酸塩の平均層間距離

熱硬化性樹脂組成物溶液を離型処理が施された透明な PET フィルム「PET 5011 550」にアプリケーションを用いて乾燥後の厚みが $200\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗工し、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ のギアオープン中で 12 分間乾燥して、 $200\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂シートの未硬化物を作製した。次いで、この樹脂シートの未硬化物を 10 枚重ねてプレスした後、 $170\text{ }^\circ\text{C}$ のギアオープン中で 1 時間加熱して、厚み 2 mm の樹脂シートの硬化物を作製した。次いで、得られた厚み 2 mm の樹脂シートの硬化物について、X 線回折測定装置 (品番「RINT 1100」、リガク社製) を用いて、層状珪酸塩の積層面の回折より得られる回折ピークの 2θ を測定し、下記ブラッグの回折式により、層状珪酸塩の (001) 面間隔 d を算出し、得られた d を平均層間距離 (nm) とした。

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

ここで、 λ は 0.154 (nm) であり、 θ は回折角を示す。

【0114】

6. 層状珪酸塩の分散状態

上記 5 の場合と同様にして厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂シートの硬化物を作製した。次いで、この硬化物を透過型電子顕微鏡により 10 万倍に拡大して観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数 (X) および 5 層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の層数 (Y) を計測し、下記計算式により 5 層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合 (%) を算出して、下記判定基準により層状珪酸塩の分散状態を評価した。

$$5\text{ 層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合 (\%)} = (Y/X) \times 100$$

[判定基準]

○…… 5 層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合が 10% 以上であった。

×…… 5 層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合が 10% 未満であった。

【0115】

【表 1】

			実 施 例			比 較 例		
			1	2	3	1	2	3
熱硬化性樹脂組成物溶液	エポキシ樹脂	ビスフェノールA型	1 0 . 0	1 0 . 0	1 0 . 0	1 0 . 0	—	3 5 . 0
		固形エポキシ樹脂	—	—	1 0 . 0	—	1 0 . 0	3 5 . 0
	エポキシ樹脂硬化剤	フェノール化合物	2 3 . 5	1 8 . 8	1 9 . 1	2 3 . 5	1 8 . 8	—
		ジシアンジアミド	—	0 . 14	—	—	0 . 14	2 . 45
		イミダゾール	—	0 . 06	—	—	0 . 06	1 . 05
	層状珪酸塩	合成ヘクトライト	1 4 . 4	1 9 . 3	1 6 . 7	—	1 9 . 3	3 0 . 0
	有機溶剤	DMF	197 . 2	198 . 7	173 . 0	197 . 2	198 . 7	214 . 3
性能評価結果	1 . 誘電率（周波数 1 G H z）		3 . 0	3 . 0	3 . 0	3 . 1	3 . 2	3 . 2
	2 . 誘電正接（周波数 1 G H z）		0 . 010	0 . 011	0 . 014	0 . 016	0 . 018	0 . 019
	3 . 平均線膨張率（ $\alpha 1$ ）： $\times 1 0^{-5}/^{\circ}\text{C}$		2 . 7	2 . 5	3 . 4	1 1 . 5	1 2 . 1	5 . 1
	4 . 平均線膨張率（ $\alpha 2$ ）： $\times 1 0^{-5}/^{\circ}\text{C}$		1 . 5	2 . 4	1 . 9	2 9 0	2 0 . 5	7 . 5
	5 . 層状珪酸塩の平均層間距離（nm）		> 3 . 5	> 3 . 5	> 3 . 5	—	> 3 . 5	> 3 . 5
	6 . 層状珪酸塩の分散状態		○	○	○	—	○	○

（注）配合単位：g

【産業上の利用可能性】

【0 1 1 6】

以上述べたように、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、誘電特性に優れるとともに、高温下における寸法安定性にも優れており、かつ、高温下にさらされる熱履歴を受けた場合であっても、熱履歴前後の寸法変化が小さい、すなわち、線膨張率が小さい成形体を得ることができるので、例えば、樹脂シート、プリプレグ、ワニス、光導波路材料等の各種用途に好適に用いられる。

【0 1 1 7】

また、本発明の樹脂シートは、上記本発明の熱硬化性樹脂組成物からなるので、誘電特性に優れるとともに、高温下における寸法安定性にも優れており、かつ、高温下にさらされる熱履歴を受けた場合であっても、熱履歴前後の寸法変化が小さい、すなわち、熱線膨張率が小さいものであり、例えば、多層プリント基板のコア層やビルドアップ層などを形成する基板用材料、シート、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、TAB用フィルム、プリント基板等の各種用途に好適に用いられる。

【0 1 1 8】

さらに、本発明の絶縁基板用樹脂シートは、上記本発明の樹脂シートからなるので、多層プリント基板の絶縁層等として好適に用いられる。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 誘電特性に優れるとともに、高温下における寸法安定性にも優れ、かつ、高温下にさらされる熱履歴を受けた場合であっても、熱履歴前後の寸法変化が小さい、すなわち、線膨張率が小さい例えば樹脂シートなどの成形体を得ることができる熱硬化性樹脂組成物、および、この熱硬化性樹脂組成物を用いた樹脂シートおよび絶縁基板用樹脂シートを提供する。

【解決手段】 エポキシ当量が 1 5 0 ～ 2 0 0 0 であるエポキシ樹脂と、フェノール基を有する化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤と、層状珪酸塩とが含有されてなる熱硬化性樹脂組成物、および、上記熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂シート、ならびに、上記樹脂シートからなる絶縁基板用樹脂シート。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 0 9 3 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018175

International filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-409374
Filing date: 08 December 2003 (08.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse